

Process for preparing highly filled acrylic articles

Patent Number: ☐ US4183991
Publication date: 1980-01-15
Inventor(s): SMILEY LEONARD H (US); TIGELAAR HOWARD L (US)
Applicant(s): ROHM & HAAS
Requested Patent: ☐ DE2818954
Application Number: US19770793229 19770502
Priority Number (s): US19770793229 19770502
IPC Classification: B29D7/00
EC Classification: C04B26/06, C08F265/06, C08K3/00P5, C08L33/10
Equivalents: AU3563578, AU521155, CA1113668, ☐ ES469321, ☐ FR2389645, ☐ GB1597213,
☐ JP54010394, ☐ NL7804689, SE7804961

Abstract

Disclosed herein is a process for preparing highly filled acrylic articles comprising: (a) providing a solution of an acid-functional acrylic polymer-in-monomer solution; (b) mixing into said solution a catalytic amount of polymerization promoter system; (c) blending into said mixture 40 percent to 80 percent inert particulate filler to form a casting mixture; (d) introducing said casting mixture to a mold; and (e) curing said molded casting mixture; whereby the viscosity of said casting mixture is controlled and the settling of said filler is minimized by the presence of units from said carboxylic acid in said polymer.

BEST AVAILABLE COPY

51

Int. Cl. 2:

C 08 L 33/10

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DE 28 18 954 A 1

11

Offenlegungsschrift 28 18 954

21

Aktenzeichen:

P 28 18 954.0

22

Anmeldetag:

28. 4. 78

43

Offenlegungstag:

9. 11. 78

30

Unionspriorität:

32 33 31

2. 5. 77 V.St.v.Amerika 793229

54

Bezeichnung:

Polymerisierbare Harzmasse, Verwendung derselben zur Formkörperherstellung und daraus gewonnene Acrylpolymerformkörper

71

Anmelder:

Rohm and Haas Co., Philadelphia, Pa. (V.St.A.)

73

Vertreter:

Deufel, P., Dipl.-Chem. Dipl.-Wirtsch.-Ing. Dr.rer.nat.;
Schön, A., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Hertel, W., Dipl.-Phys.; Pat.-Anwälte,
8000 München

72

Erfinder:

Smiley, Leonard Harris, Jenkintown; Tigelaar, Howard Lee, Levittown;
Pa. (V.St.A.)

DE 28 18 954 A 1

2818954

S/R 14-203

DR. WOLFGANG MÜLLER-BORÉ
(PATENTANWALT VON 1927 - 1975)
DR. PAUL DEUFEL, DIPL.-CHEM.
DR. ALFRED SCHÖN, DIPL.-CHEM.
WERNER HERTEL, DIPL.-PHYS.

Rohm and Haas Company
Independence Mall West,
Philadelphia, Pa. 19105/USA

Polymerisierbare Harzmasse, Verwendung derselben zur Formkörper-
herstellung und daraus gewonnene Acrylpolymerformkörper

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Polymerisierbare Harzmasse, gekennzeichnet durch einen Gehalt an
 - a) einer Lösung von Polymer in Monomer, wobei (1) das Polymer aus mindestens 50 Gew.-% C_1 - bis C_8 -Alkylmethacrylat- und 0,01 bis 8 Gew.-% copolymerisierbaren äthylenisch ungesättigten Carbonsäuremonomereinheiten aufgebaut ist, und (2) das Monomer zu mindestens 50 Gew.-% aus C_1 - bis C_8 -Alkylmethacrylat besteht,
 - b) einem in die Lösung eingemischten, in katalytischer Menge vorliegenden Polymerisationspromotorsystem, und
 - c) einem mit dem Gemisch vermengten, in einer Menge von 40 bis 80 %, bezogen auf das Gesamtgewicht der Masse, vorliegenden inerten, teilchenförmigen Füllstoff.

809845/0919

2818954

2. Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die copolymerisierbaren äthylenisch ungesättigten Carbonsäuremonomereinheiten aus Methacrylsäure und/oder Acrylsäure bestehen.
3. Masse nach Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer zusätzlich aus einer oder mehreren der folgenden Monomereinheiten aufgebaut ist: C₁-bis C₈-Alkylacrylat, Styrol, Alkylstyrolen, Vinylacetat, Acrylonitril und Methacrylonitril.
4. Masse nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich eines oder mehrere der folgenden Monomere vorliegen: C₁- bis C₈-Alkylacrylate, Styrol, Alkylstyrole, Vinylacetat, Acrylonitril, Methacrylonitril, Methacrylsäure und Acrylsäure sowie Alkylen-dimethacrylate, -trimethacrylate, -diacrylate und -triacrylate, Divinylbenzol, Triallylcyanurat und Diallylphthalat.
5. Masse nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung ein Verhältnis von Polymer : monoäthylenisch ungesättigtes Monomer von 1 : 9 bis 1 : 1 aufweist.
6. Masse nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisationspromotorsystem 0,01 bis 1 Teil pro 100 Teile, bezogen auf die gesamte Masse, Polymerisationskatalysator vom freien Radikaltyp aufweist.
7. Masse nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisationspromotorsystem ferner eine oder mehrere der folgenden Komponenten aufweist: Auslösmittel, Netzmittel, UV-Absorber und Polymerisationsregulator.
8. Masse nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der inerte Füllstoff eines oder mehrere der folgenden Füllmaterialien aufweist: hydratisiertes Aluminiumoxid, Calciumcarbonat, Tone, Siliciumdioxidmaterialien, Silicate, Metalloxide und Magnesiumoxychlorid.

809845/0919

9. Masse nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie ferner ein Trübungsmittel, ein Pigment und/oder einen Dekorationszusatz enthält.
10. Masse nach Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie ferner bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Masse, faserartiges Verstärkungsmaterial enthält.
11. Masse nach Ansprüchen 4 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,01 bis 1 %, bezogen auf die gesamte Masse, polyäthylenisch ungesättigtes Monomer enthält.
12. Masse nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt an
 - a) 30 bis 50 Teilen Polymerlösung in Monomer pro 100 Teile Gesamtmasse, wobei die Lösung 10 bis 50 Gew.-% Polymer enthält und wobei (1) das Polymer aus 80 bis 99,9 Gew.-% C₁- bis C₈-Alkylmethacrylatmonomereinheiten, aus 0,1 bis 5 Gew.-% copolymerisierbaren monoäthylenisch ungesättigten Carbonsäuremonomereinheiten und gegebenenfalls zum restlichen Anteil aus C₁- bis C₈-Alkylacrylatmonomereinheiten aufgebaut ist, und (2) das Monomer C₁- bis C₈-Alkylmethacrylat aufweist,
 - b) 0,01 bis 1,0 Teil pro 100 Teile Gesamtmasse Polymerisationspromotorsystem mit einem Gehalt an Polymerisationsinitiator,
 - c) 0,1 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse, copolymerisierbarer polyäthylenisch ungesättigter Verbindung, und
 - d) 50 bis 70 Teilen pro 100 Teile Gesamtmasse inertem Füllstoff.
13. Verfahren zur Herstellung von füllstoffreichen Acrylpolymerformkörpern, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Masse nach Ansprüchen 1 bis 12 bildet und polymerisiert.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man die Masse in einer Form vom Typ geschlossene Zelle oder abdeckbare offene Zelle, in einer offenen Form oder in einer

Formpreß-, Spritzguß- oder Stranggußform verformt.

15. Verfahren nach Ansprüchen 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation durch Erhitzen auf eine Temperatur von etwa 20 bis 130 °C bei einem Druck von Atmosphärendruck bis 141 bar (141 kg/cm²) 1 bis 24 Stunden lang durchführt.
16. Verfahren nach Ansprüchen 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß man die Masse vor dem Verformen und Polymerisieren einem geringen Druck von etwa 1,75 bis 2,1 atü zur Entfernung eingeschlossener flüchtiger Gase unterwirft, die anschließende Polymerisation bei 50 bis 60 °C 3 bis 5 Stunden lang und danach bei 130 °C 1 bis 4 Stunden lang bei einem Druck von Atmosphärendruck bis etwa 141 bar (141 kg/cm²) durchführt, und danach auf 70 bis 80 °C abkühlt vor Entnahme des Formkörpers.
17. Füllstoffreicher Acrylpolymerformkörper, gewonnen nach Ansprüchen 13 bis 16.
18. Formkörper nach Anspruch 17 in Form von Platten bzw. Bahnen einer Dicke von etwa 0,25 bis 10 cm.
19. Formkörper nach Anspruch 17 in Form von Platten bzw. Bahnen einer Dicke von etwa 0,25 bis 2,5 cm.

B e s c h r e i b u n g

Die Erfindung betrifft polymerisierbare Harzmassen zur Herstellung sehr füllstoffreicher Acrylformkörper und die dabei gewonnenen Artikel. Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens sind Acrylbahnen und -platten von hoher Flammhemmung, geringer Rauchentwicklung, leichter Handhabung und Fabrikation, hoher chemischer und Verfärbungswiderstandsfähigkeit und gesteuerter Dicke herstellbar. Derartige Bahnen und Platten sind vielseitig verwendbar, z. B. als Oberflächenbelag und Überzugsmaterial in Bädern, Küchen und verschiedenen Bauwerksinnen- und -außeneinsätzen.

Füllstoffe werden Harzmassen bekanntlich einverleibt, um eine Kostenverminderung, eine Verstärkung, eine Flammhemmung und ein marmoriertes Aussehen zu erzielen. Für eine Flammhemmung und Kostenverminderung erweisen sich hohe Füllstoffkonzentrationen als wünschenswert. Bei niedrigem bis mäßigem Füllstoffgehalt ist die Viskosität der polymerisierbaren Harzmasse gering und es erfolgt rasch ein Absetzen der dichten Füllstoffpartikel. Bei Erhöhung der Füllstoffkonzentration steigt die Viskosität rasch an und die Gemische werden zunehmend thixotrop, was zur Folge hat, daß die füllstoffhaltigen Harzpasten schwer zu handhaben sind und der angegebene Trenneffekt nach wie vor ein Problem darstellt. Aus der US-PS 3 780 156 ist ein Verfahren zur Herabsetzung der Viskosität einer polymerisierbaren Masse aus einem füllstoffhaltigen polymerisierbaren Polymer in einem Monomerengemisch durch die weitere Zugabe eines Viskositätsmodifizierungsmittels aus aliphatischer Monosäure bekannt, das jedoch nicht voll zu befriedigen vermag.

Die verbesserte erfindungsgemäße polymerisierbare Harzmasse zur Herstellung sehr füllstoffreicher Acrylformkörper durch Polymerisation ist gekennzeichnet durch einen Gehalt an

- a) einer Lösung von Polymer in Monomer, wobei (1) das Polymer aus mindestens 50 Gew.-% C_1 - bis C_8 -Alkylmethacrylat- und 0,01 bis 8 Gew.-% copolymerisierbaren äthylenisch ungesättigten Carbonsäuremonomereinheiten aufgebaut ist, und (2) das Monomer zu mindestens 50 Gew.-% aus C_1 - bis C_8 -Alkylmethacrylat besteht,
- b) einem in die Lösung eingemischten, in katalytischer Menge vorliegenden Polymerisationspromotorsystem, und
- c) einem mit dem Gemisch vermengten, in einer Menge von 40 bis 80 %, bezogen auf das Gesamtgewicht der Masse, vorliegenden inerten, teilchenförmigen Füllstoff.

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung sehr füllstoffreicher Acrylformkörper, insbesondere in Form von Bahnen und Platten, durch Bildung der erfindungsgemäßen polymerisierbaren Harzmasse und Polymerisation und Härtung derselben, in der Regel in einer Formschablone.

Die erfindungsgemäßen Massen sind einfach herstellbar durch Bildung der Lösung (a), Vermischen derselben mit der Komponente (b) und Vermengen des erhaltenen Gemisches mit der Komponente (c).

Die bevorzugten Monomereinheiten aus äthylenisch ungesättigter Carbonsäure zur Erzeugung des in der erfindungsgemäßen Harzmasse vorliegenden Polymeren sind Methacryl- und/oder Acrylsäuremonomereinheiten. Der gegebenenfalls vorhandene Restanteil an das Polymer aufbauenden Monomereinheiten besteht, abgesehen von den vorliegenden C_1 - bis C_8 -Alkylmethacrylatmonomereinheiten, vorzugsweise aus einer oder mehreren der folgenden Verbindungen: C_1 - bis C_8 -Alkylacrylaten, Styrol, Alkylstyrolen, Vinylacetat, Acrylonitril und Methacrylonitril.

Vorzugsweise haben die erfindungsgemäß verwendeten Polymere ein Molekulargewicht von 20 000 bis 100 000, vorzugsweise von 40 000 bis 90 000, in besonders vorteilhafter Weise von 50 000 bis 80 000. Das Vorliegen der Säurekomponente im erfindungsgemäß verwendeten thermoplastischen Polymer führt überraschenderweise zu Dispersionen, die nicht sehr thixotrop sind; das Vorliegen der vergleichsweise geringen Mengen an Säure im Acrylpolymer trägt zu einer Kombination aus niedriger Viskosität und geringem Absetzverhalten des füllstoffhaltigen Formgußgemisches bei. Es wird angenommen, daß das Molekulargewicht des Polymeren und der Säuregehalt im Acrylpolymeren miteinander in Beziehung stehen, obwohl diese Wechselbeziehung nicht vollständig aufgeklärt ist. Die erfindungsgemäß erhaltenen Vorteile sind daher offensichtlich erzielbar durch Einstellung der Konzentration des Polymeren in der Polymer-in-Monomerlösung unter Beibehaltung eines bestimmten Säuregehalts im Polymer, oder durch Einstellung des Säuregehalts im Polymer unter Beibehaltung einer bestimmten Polymerkonzentration in der Polymer-in-Monomerlösung, oder durch gleichzeitige Einstellung sowohl der Polymerkonzentration in der Polymer-in-Monomerlösung und des Säuregehalts im Polymer.

Das Monomer der Polymer-in-Monomerlösung weist mindestens 50 Gew.-% C₁- bis C₈-Alkylmethacrylat auf und der gegebenenfalls vorliegende Restanteil besteht aus einer oder mehreren der folgenden copolymerisierbaren Verbindungen:

C₁- bis C₈-Alkylacrylat, Styrol, Alkylstyrolen, Vinylacetat, Acrylonitril, Methacrylonitril, Methacrylsäure und Acrylsäure, und gegebenenfalls zu 0,01 bis 1,0 %, bezogen auf das gesamte polymerisierbare Gemisch, aus einem copolymerisierbaren polyäthylenisch ungesättigten Monomer, das vorzugsweise aus einer oder mehreren der folgenden Verbindungen besteht:

Alkylendimethacrylaten, -trimethacrylaten, -diacrylaten und -triacrylaten; Divinylbenzol, Triallylcyanurat und Diallylphthalat.

Die erfindungsgemäß verwendete Polymer-in-Monomerlösung weist vorzugsweise ein Verhältnis von Polymer : monoäthylenisch ungesättigtes Monomer von 1 : 9 bis 1 : 1 auf.

Der erfindungsgemäß verwendete inerte teilchenförmige Füllstoff besteht vorzugsweise aus einer oder mehreren der folgenden Verbindungen: hydratisiertes Aluminiumoxid, Calciumcarbonat, Tonen, Siliciumdioxidmaterialien, Silicaten, Metalloxiden und Magnesiumoxychlorid. Bevorzugte inerte Füllstoffe sind hydratisiertes Aluminiumoxid und Calciumcarbonat. Hydratisiertes Aluminiumoxid erweist sich als besonders vorteilhaft.

Die erfindungsgemäße polymerisierbare Masse weist 40 bis 80 % inerten teilchenförmigen Füllstoff, bezogen auf das gesamte Gemisch, auf. Vorzugsweise enthält die Masse 50 bis 70 %, in besonders vorteilhafter Weise 60 bis 67 % inerten Füllstoff.

Die erfindungsgemäße Masse kann ferner faserartiges Verstärkungsmaterial aufweisen, z. B. anorganische Fasern wie Glasfasern, Borkristallhaare (Borwhiskers) oder Graphitfasern; Naturfasern wie Jute, Sisal und Begasse; und synthetische organische Fasern, z. B. Nylonfasern. Vorzugsweise beträgt die Menge an faserartigem Material bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf die gesamte faserhaltige Masse.

Der Polymerisationspromotor enthält vorzugsweise einen Polymerisationskatalysator vom freien Radikaltyp, der in der fertiggestellten Masse in einer Menge von 0,01 bis 1,0 Teilen pro 100 Teile Gesamtgemisch vorliegt. Dieses Promotorsystem weist ferner vorzugsweise, jeweils bezogen auf gesamtes polymerisierbares Gemisch, eine oder mehrere der folgenden Komponenten auf: 0,01 bis 0,5 Teile pro 100 Auslösmittel, 0,01 bis 0,5 Teile pro 100 Netzmittel, und zwar vorzugsweise nichtionisches und/oder anionisches oberflächenaktives Mittel, 0,01 bis 1,0 Teil pro 100 Ultraviolettabsorber und 0,001 bis 0,01 Teile pro 100 Polymerisationsregulator.

Geeignete Auslösmittel sind z. B. aliphatische Monosäuren und Disäuren (z. B. das unter dem Handelsnamen "Zelec UN" bekannte Produkt), Lecithin, Sulfosuccinate (z. B. das unter dem Handelsnamen "Aerosol OT" bekannte Produkt), und Stearinsäure. In besonders vorteilhafter Weise verwendbar sind äthoxylierte Alkylphenole (z. B. das unter dem Handelsnamen "Triton X-100" bekannte Produkt mit einer OPE-Zahl von 9-10). Ein besonders vorteilhaftes UV-Absorptionsmittel ist hydroxyphenyl-substituiertes Benzotriazol (verfügbar unter dem Handelsnamen "Tinuvin P"). Ein brauchbarer Polymerisationsregulator ist Terpinolen (ein monocyclisches Terpen). Vorzugsweise weist das Polymerisationspromotorsystem mindestens einen Peroxid-Polymerisationskatalysator auf, z. B. t-Butyl-peroxypivalat, Acetylperoxid oder t-Butylperacetat (die unter den Handelsnamen "Lupersol 11", "APO-25" bzw. "Lupersol 70" verfügbar sind).

Die erfindungsgemäßen Massen können in oder auf jeder beliebigen Form oder Gußformfläche verformt und gehärtet werden. Bevorzugt verwendet wird eine Vorrichtung mit geschlossener Zelle, eine Vorrichtung mit abdeckbarer offener Zelle, eine offene Form oder eine Preßform-, Spritzguß- oder Stranggußvorrichtung. Geeignete Vorrichtungen mit geschlossener Zelle sind z. B. solche, wie sie zur Plattenherstellung nach sowohl üblichen Ofengußoperationen als auch Vertikalprozessen verwendet werden. Besonders bevorzugt wird das Verschleißzellen-Gießpolymerisationsverfahren, bei dem geschlossene Zellen aus Glas verwendet werden. Bei der praktischen Durchführung der Verschleißzellen-Gießpolymerisation wird die polymerisierbare Masse vorzugsweise einem geringen Druck von etwa 1,75 bis 2,1 atü unterworfen zur Entfernung eingeschlossener flüchtiger Gase vor dem Einbringen der Masse in die geschlossene Zelle.

Erfindungsgemäß können verschiedene Techniken angewandt werden, um vielfältige Muster, Verzierungen und Oberflächenstrukturen zu erzielen. Der fertiggestellten Platte oder Bahn können die verschiedensten Dekorationen verliehen werden durch Einverleiben be-

stimmter Komponenten in die polymerisierbare Masse, z. B. durch Einverleiben von Trübungsmitteln, Pigmenten, Metallflocken, unpigmentierten oder pigmentierten Konzentraten auf der Basis von isotactischem Polymethylmethacrylat zur Erzielung von Marmorierungs- und Maserungseffekten, und/oder teilchenförmigem Material, z. B. weißem Seesand, rotem Ziegelstaub und grauem Zinderstaub. Ein besonders vorteilhaftes Verfahren zum Einverleiben des angegebenen isotactischen Polymethylmethacrylat-Konzentrats wird z. B. in der US-PS 3 050 785 beschrieben. Matte Oberflächen können erzielt werden durch Einverleiben von "Mattierungsmitteln" in die Masse, durch Einbringung einer Übertragungsfolie mit matter Oberfläche in die Form vor deren Füllung, oder durch Abrieb nach Behandlung der Platte oder Bahn. Ein Satinfinish kann erhalten werden durch Nacherhitzen des gehärteten Formkörpers, z. B. der Platte, bei 120 bis 150 °C 0,1 bis 0,25 Stunden lang. Geprägte oder strukturierte Oberflächen können erhalten werden durch Einbringung geeigneter Übertragungspapiere oder -folien in die Form vor deren Füllung oder durch Verwendung von Formen mit geeignet bossierten oder strukturierten Oberflächen.

Erfindungsgemäß sind in besonders vorteilhafter Weise füllstoffhaltige Acrylplatten und -bahnen einer Dicke von etwa 0,25 bis 10 cm, insbesondere von etwa 0,25 bis 2,5 cm, in besonders vorteilhafter Weise, nämlich durch Verschleißzellen-Gießpolymerisation, von etwa 0,3 bis 1,9 cm mit einer Toleranz von $\pm 0,05$ bis $\pm 0,1$ cm herstellbar.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist die erfindungsgemäße polymerisierbare Harzmasse gekennzeichnet durch einen Gehalt an

a) 30 bis 50 Teilen Polymerlösung in Monomer pro 100 Teile Gesamtmasse, wobei die Lösung 10 bis 50 Gew.-% Polymer enthält und wobei (1) das Polymer aus 80 bis 99,9 Gew.-% C_1 - bis C_8 -Alkylmethacrylatmonomereinheiten, aus 0,1 bis 5 Gew.-% copolymerisierbaren monoäthylenisch ungesättigten Carbonsäuremonomereinheiten und gegebenenfalls zum restlichen Anteil aus C_1 - bis C_8 -Alkylacrylatmonomereinheiten aufgebaut ist, und (2) das Monomer C_1 - bis C_8 -Alkylmethacrylat aufweist,

- b) 0,01 bis 1,0 Teil pro 100 Teile Gesamtmasse Polymerisationspromotorsystem mit einem Gehalt an Polymerisationsinitiator,
- c) 0,1 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse, copolymerisierbarer polyäthylenisch ungesättigter Verbindung, und
- d) 50 bis 70 Teilen pro 100 Teile Gesamtmasse inertem Füllstoff.

Diese fertiggestellte Harzmasse wird zweckmäßig einem geringen Druck von etwa 1,75 bis 2,1 atü ausgesetzt, um eingeschlossene flüchtige Gase zu entfernen, worauf die Masse vorzugsweise in eine geschlossene Zelle eingebracht wird; sie wird sodann bei 50 bis 60 °C 3 bis 5 Stunden lang und danach bei 130 °C 1 bis 4 Stunden lang gehärtet, worauf sie auf 70 bis 80 °C abgekühlt wird vor dem Auseinandernehmen der Form.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gewonnenen Platten und Bahnen sind sehr gut verwendbar in Badezimmern, Küchen und verschiedenen Anwendungsgebieten innen und außen. Das bevorzugte Plattenbildungsverfahren ist die Zellgußpolymerisation, insbesondere die Gießpolymerisation in geschlossener Zelle. Erfindungsgemäß ist auch die Verschäumtechnik auf die polymerisierbaren, einen inertem Füllstoff enthaltenden Acrylmassen anwendbar.

Die erfindungsgemäß erzielbare kombinierte Eigenschaft einer niedrigen Gemischviskosität, ohne daß ein Absetzen des Füllstoffs erfolgt, ermöglicht ein kürzeres und einfacheres Mischen, eine leichtere Verarbeitung und einen raschen Polymerisationszyklus der polymerisierbaren Masse.

Die erfindungsgemäßen füllstoffhaltigen Acrylplatten und -bahnen sind bequem installierbar unter Verwendung üblicher Methoden, z. B. durch Aufbringen eines Oberflächenbelags auf eine Unterlage, z. B. eine Asbest-Zementplatte, unter Erzielung von Bauplatten, die mit Hilfe verschiedener Sägen, die vorzugsweise mit Hartmetallschneidblättern ausgestattet sind, auf beliebige Größen geschnitten sowie gebohrt, gefräst, abgeschabt, sandstrahlgeblasen, gefeilt und poliert werden können. Füllstoffhaltige Acrylplatten größerer Dicke von beispielsweise etwa 0,6 bis

2,5 cm können auch ohne Unterlage verwendet werden; Platten dieser Dicke sind erfindungsgemäß leicht herstellbar (vgl. das unten angegebene Beispiel 29) unter Verwendung einer Form mit geeignet ausgewählten Auslösecharakteristika.

Die folgenden Beispiele sollen einige bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung näher erläutern, wobei alle Teile und Prozentangaben Gew.-Teile und Gew.-% bedeuten, wenn nichts anderes angegeben ist, und wobei die folgenden Abkürzungen verwendet werden

MMA	= Methylmethacrylat
pMMA	= Polymethylmethacrylat
EA	= Äthylacrylat
MAA	= Methacrylsäure
BMA	= Butylmethacrylat
BGDMA	= 1,3-Butylenglycol-dimethacrylat.

In den folgenden Beispielen werden zum Teil handelsübliche Produkte verwendet, und zwar:

eine aliphatische Monosäure ("Zelec UN")

ein hydroxyphenyl-substituiertes Benzotriazol ("Tinuvin P") und

ein äthoxyliertes Alkylphenol mit einer OPE-Zahl von 9 bis 10

("Triton X-100").

Einige der folgenden Beispiele sind zu Vergleichszwecken aufgenommen.

Beispiele 1 bis 9

Diese Beispiele zeigen die erfindungsgemäß erzielbare Verbesserung in bezug auf eine unerwartete und ausgeprägte Verminderung der Viskosität der Lösung des sehr füllstoffreichen Polymeren im Monomer (wobei diese Lösung zusätzlich ein Polymerisationspromotorsystem enthält) und der Gußformmasse ohne ein Absetzen des Füllstoffs durch Einarbeitung einer copolymerisierbaren, äthyl- nisch ungesättigten Carbonsäure in das Polymer.

2818954

Es wurde eine Reihe von füllstoffhaltigen Lösungen hergestellt mit säurehaltigen Polymeren (Beispiele 2, 3, 5, 7 und 9) und säurefreien Polymeren und Copolymeren (Beispiele 1, 4, 6 und 8), und die Viskosität der füllstoffhaltigen Lösungen wurde gemessen und miteinander verglichen. Beispiele für diese beiden Typen von Polymerlösungen sind die folgenden:

Gemäß Beispiel 1 wurde ein säurefreies Polymer aus folgendem Monomersystem hergestellt:

<u>Komponente</u>	<u>Gew.-Teile</u>
MMA	97,93
n-Dodecylmercaptan	2,01
Lauroylperoxid	0,0398
Acetylperoxid	0,0465
t-Butylperoxid	0,0070
2,8 % Oxalsäure in H ₂ O	0,0025

Gemäß Beispiel 2 wurde ein säurehaltiges Polymer aus folgendem Monomersystem hergestellt:

<u>Komponente</u>	<u>Gew.-Teile</u>
MMA	95,92
MAA	2,01
n-Dodecylmercaptan	2,01
Lauroylperoxid	0,0398
Acetylperoxid	0,0465
t-Butylperoxid	0,0070
2,8 % Oxalsäure in H ₂ O	0,0025

In der unten angegebenen Tabelle I sind die Lösungen aufgeführt, die gewonnen wurden durch Auflösen des Polymeren in MMA in einem in Gewichtsteilen angegebenen Verhältnis von Polymer : Monomer

809845/0919

von 25 : 75. Füllstoff aus hydratisiertem Aluminiumoxid mit verschiedener Partikelgröße (Handelsprodukte "Alcoa C-331" bzw. "Hydral 710") sowie Calciumcarbonat (Handelsprodukt "Camel White") wurde in die Lösung in den in Tabelle I angegebenen Mengen eingemischt. Die erhaltenen Gemische wurden 3 Minuten lang unter Verwendung eines am Gestängekopf befestigten Rührers mit hoher Scherkraft vermenzt. Die Temperatur stieg während dieser Operation auf etwa 49 °C an. Die Gemische wurden sodann auf etwa 24 °C abgekühlt und die Viskosität wurde bei etwa 24 °C bei 2 UpM und bei 20 UpM unter Verwendung eines Brookfield-Modell RVF-Viskosimeter mit einer Nummer 4-Spindel gemessen. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle I ebenfalls aufgeführt.

Die Ergebnisse zeigen, daß die Viskosität der aus säurehaltigen Polymeren gewonnenen Formgießmassen um einen Faktor von 10 bis 900 erniedrigt ist im Vergleich zu Formgußmassen, die aus säurefreien Polymeren hergestellt sind.

2818954

T a b e l l e I

Bsp. Nr.	Lösung (Monomer : Polymer = 75 : 25)	Füllstoff *	Lösung: Füllstoff	Viskosität (cps)	
				2 UpM	20 UpM
1 (Vgl.)	MMA/pMMA	A (Alcoa C-331)	35:65	90 000	> 10 000
2	MMA/(MMA/MAA, 2%) cp**	A (Alcoa C-331)	35:65	500	500
3	MMA/(MMA/MAA, 1%) cp	A (Alcoa C-331)	35:65	~ 100	290
4 (Vgl.)	MMA/(MMA/EA, 13%) cp	A (Alcoa C-331)	33:67	45 000	> 10 000
5	MMA/(MMA/EA, 12%/MAA, 2%) cp	A (Alcoa C-331)	33:67	500	650
6 (Vgl.)	MMA/(MMA/EA, 13%) cp	H (Hydral 710)	50:50	94 000	> 10 000
7	MMA/(MMA/EA, 12%/MAA, 2%) cp	H (Hydral 710)	50:50	1 250	500
8 (Vgl.)	MMA/pMMA	C (Camel White)	40:60	42 500	9 600
9	MMA/(MMA/MAA, 2%) cp	C (Camel White)	40:60	250	200

* Füllstoff A (Handelsprodukt "Alcoa C-331") = hydratisiertes Aluminiumoxid mit einer Partikelgröße von 8,0 μ
 Füllstoff H (Handelsprodukt "Hydral 710") = hydratisiertes Aluminiumoxid mit einer Partikelgröße von 0,5 μ
 Füllstoff C (Handelsprodukt "Camel White") = Calciumcarbonat mit einer Partikelgröße von 2,0 μ

** cp = Copolymer

809845/0919

Beispiele 10 bis 19

Da Laboratoriums-Vorversuche mit füllstoffhaltigen Acrylplatten gezeigt hatten, daß Gemischproben mit einem Gehalt an 60 bis 70 Gew.-% hydratisiertem Aluminiumoxid und 0,2 bis 0,4 Gew.-% vernetzendem Monomer die gewünschten Charakteristika in bezug auf Entflammbarkeit, Handhabung und chemische und physikalische Eigenschaften ergaben, wurde eine Anzahl von Acrylpolymeren in Form von Polymer-in-Monomerlösungen mit einem Gehalt an 60 % hydratisiertem Aluminiumoxid (Handelsprodukt "Alcoa C-331") als Füllstoff und 0,2 % BGDMA, jeweils bezogen auf Gesamtgewicht, getestet, um die optimale Polymerkonzentration im Monomer zu bestimmen, die den füllstoffhaltigen Massen eine gewünschte Kombination aus Fließcharakteristika und gesteuerten Absitzeigenschaften verleiht.

Es wurden füllstoffhaltige Gemische hergestellt zur Viskositätsbestimmung bei 60 UpM und 6 UpM gemäß folgender Formulierung: handelsübliches hydratisiertes Aluminiumoxid des angegebenen Typs (Alcoa C-331)/Polymer + MMA/BGDMA/handelsübliche aliphatische Monosäure des angegebenen Typs (Zelec UN)/Stearinsäure/handelsübliches äthoxyliertes Alkylphenol des angegebenen Typs (Triton X-100)/handelsübliches hydroxyphenyl-substituiertes Benzotriazol des angegebenen Typs (Tinuvin P) = 60,0/40,0/0,2/0,12/0,008/0,008/0,01.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle II aufgeführt und sie zeigen die Viskosität und den Grad der "Oberteil- oder Topklärung", durch den ein bekanntes füllstoffhaltiges Gemisch mit einem Gehalt an säurefreiem Polymer (Beispiel 10) charakterisiert ist. Die Ergebnisse zeigen ferner, daß füllstoffhaltige Gemische mit einem Gehalt an niedermolekularen säurefreien Polymeren (Beispiele 11 bis 13) eine niedrigere Viskosität im Vergleich zum Beispiel 10 ergeben. Die niedrige Viskosität dieser bekannten Gemische ist jedoch begleitet von einem Absitzen des Füllstoffs, was das auf diesem Fachgebiet als "Topklärung" bezeichnete Phänomen zur Folge hat. Füllstoffhaltige Massen mit einem Gehalt an

niedermolekularen Polymeren gemäß der Erfindung, welche MAA-Einheiten enthalten (Beispiele 14 bis 17) zeigen demgegenüber überraschenderweise eine Kombination vorteilhafter Eigenschaften, nämlich sowohl niedrige Viskosität als auch minimales Absitzen des Füllstoffs und insbesondere eine geringe Thixotropie. Die Einarbeitung von MAA in das zur Herstellung des füllstoffhaltigen Gemisches gemäß Beispiel 10 verwendete vergleichsweise hochmolekulare Polymer ergibt Massen (Beispiele 18 und 19), welche eine verminderte Viskosität zeigen, die jedoch von einem unvermindert hohen Grad von Absitzen des Füllstoffs begleitet ist. Die optimale Kombination vorteilhafter Eigenschaften bezüglich geringer Viskosität, geringem Absitzen und niedriger Thixotropie wurde bei Einsatz des erfindungsgemäßen Polymeren gemäß Beispiel 15 gefunden.

T a b e l l e II

Bsp. Nr.	Polymer- zusammensetzung	Molekular- gewicht	Viskosität (cps) bei 60/6 UpM in Abhängigkeit von der Polymerkonzentr.						
			4,0 %	6,0 %	8,0 %	8,8 %	10,0 %	12,0 %	14,0 %
10 (Vgl.)	MMA/EA 99/1	100 000	500/1900 (8/16)*	1000/ 3500 (3-7)	2300/ 6800 (2)	3250/ 10400 (1-2)	-	-	-
11 (Vgl.)	MMA/EA 96/4	59 000	-	170/< 500 (9)	-	-	1430/ 3500 (2)	-	-
12 (Vgl.)	MMA/EA 96/4	25 000	-	150/< 500 (10)	-	-	860/900 (3)	-	-
13 (Vgl.)	MMA/EA 55/45	60-70 000	-	320/800 (6)	480/ 1000 (4)	-	1250/ 1600 (2)	-	-
14	BMA/MMA/MAA 61,5/38,5/0,5	50 000	-	200/600 (6)	-	-	570/ 1200 (5)	-	-
15	MMA/EA/MAA 84,3/12,6/2,0	76 000	100/200 (2)	220/400 (2)	1060/ 1100 (0)	-	5200/ 4000 (0)	-	-
16	MMA/EA/MAA 84,3/12,6/2,0	45 000	50/< 500 (3-4)	-	300/< 500 (3)	-	1070/ 900 (0)	4100/ 2900 (0)	-
17	MMA/EA/MAA	20 000	20/100 (6)	-	90/100 (3)	-	300/240 (2)	540/500 (0)	1700/ 1200 (0)
18 (Vgl.)	MMA/EA 99/1 + 1 % MAA	-	-	1000/3200 (3)	-	3000/ 8900 (2)	-	-	-
19 (Vgl.)	MMA/EA 99/1 + 2 % MAA	-	-	960/2600 (3)	-	2650/ 7400 (2)	-	-	-

* Angaben in Klammer = % Topklärung in 24 h bei Raumtemperatur

2818954

Beispiele 20 bis 30

A) Die physikalischen Eigenschaften von füllstoffhaltigen Acrylplatten, die hergestellt wurden durch die Technik der Gießpolymerisation in geschlossener Zelle mit nachfolgender Ofenhärtung aus Gießmassen der in der unten angegebenen Tabelle III aufgeführten Zusammensetzung, in denen das in der ursprünglichen Polymer-in-Monomerlösung vorliegende Polymer aus verschiedenen säurefreien und säurehaltigen Produkten bestand, sind in Tabelle III aufgeführt. Die Beispiele 23, 26 und 27 betreffen erfindungsgemäß hergestellte Platten; die Beispiele 20 bis 22, 24 bis 25 und 28 bis 30 betreffen Vergleichsplatten.

Zur Durchführung dieser Beispiele wurde die Formgußmasse jeweils in etwa 35,5 x 35,5 x 0,3 cm bzw. 51 x 71 x 0,3 cm große Vulkanglaszellen-Formen eingebracht, die mit Polyvinylacetat überzogene Vinylabstandshalter und Metallformklemmen aufwiesen. Die gefüllten Formen wurden direkt in die Öfen eingebracht und bei 60°C 3 Stunden lang und danach bei 120 °C 2 Stunden lang gehärtet. Nach dem Abkühlen wurden die erhaltenen Platten entnommen durch Abtrennung der Glasformen. Eine bei Verwendung von säurehaltigen Polymeren in den Formgußmassen beobachtete Schwierigkeit war eine erhöhte Formadhäsion, die "Trenn"-Probleme mit sich brachte, d. h. Schwierigkeiten beim Ablösen der Produktplatte von der Glasform. Diese Schwierigkeit wurde behoben durch Einverleiben von Ablösmitteln in die Formgußmasse.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Platte gemäß Beispiel 27 ist typisch für die in jedem der Beispiele 20 bis 30 angewandte Verfahrensweise und wird daher im folgenden noch ausführlicher beschrieben.

T a b e l l e III

Bsp. Nr.	% Acrylpolymer	Brookfield- Viskosität (cps)		% rest- liches Monomer	Druckdehnung		
		60 UpM	6 UpM		Belastung bar (kg/cm ²)	Elastizitätsmodul bar.10 ⁶ (psi x 10 ⁶)	Arbeit cm.kg (in.lb)
20 (Vgl.)	8,8 MMA/EA 99/1	3000	9600	-	599,5	0,0855 (1,222)	17,9 (15,50)
21 (Vgl.)	6,0 MMA/EA 99/1	850	3500	0,29	593	0,0848 (1,212)	19,3 (16,76)
22 (Vgl.)	8,0 MMA/BA 55/45	480	1000	0,19	455	0,0856 (1,223)	7,1 (6,15)
23	10,0 BMA/MMA/MMA 61,5/38,5/0,5	640	1700	0,21	447,5	0,0773 (1,100)	7,6 (6,58)
24 (Vgl.)	6,0 MMA/EA 99/1 2,0 MMA/EA/MMA 83,2/12,3/2,0	810	2040	0,21	586,5	0,0860 (1,229)	12,8 (11,12)
25 (Vgl.)	4,0 MMA/EA 99/1 5,0 MMA/EA/MMA 83,2/12,3/2,0	570	1400	0,23	488	0,0762 (1,088)	13,8 (11,95)
26	12,0 MMA/EA/MMA 83,2/12,3/2,0	550	750	-	394	0,0809 (1,156)	7,4 (6,39)
27	6,8 MMA/EA/MMA 84,3/12,6/2,0	302	575	0,21	584,5	0,0848 (1,212)	19,8 (17,13)
28 (Vgl.)	10,9 MMA/EA 99/1	5200	11 500	0,31	558	0,0853 (1,218)	28,5 (25,59)
29 (Vgl.)	5,4 MMA/EA 99/1 3,2 Polyester	7300	18 000	0,33	426	0,0688 (0,982)	18,2 (15,77)
30 (Vgl.)	6,5 Polyester	10000	20 000	0,35	379,5	0,0538 (0,769)	-

809845/0919

2818954

B) Zur Durchführung des Beispiels 27 wurde ein geeignetes Mischgefäß mit 33,20 Teilen MMA-Monomer beschickt und die eingebrachte Charge bei etwa 20 bis 30 UpM gerührt. In der gerührten MMA-Monomercharge wurden 0,20 Teile Stearinsäure gelöst. Die erhaltene Lösung wurde beschickt mit 6,80 Teilen Polymer (MMA/EA/MAA = 84,3/12,6/2,0), 0,20 Teilen BGDMA, 0,12 Teilen handelsüblicher aliphatischer Monosäure (Zelec UN), 0,01 Teilen handelsüblichem hydroxyphenyl-substituiertem Benzotriazol (Tinuvin P) und 0,001 Teilen Terpinolen, und die erhaltene Lösung wurde bei 50 bis 60 UpM etwa 0,1 bis 1,0 Stunde lang kräftig gerührt. Die Lösung wurde sodann mit 60 Teilen handelsüblichem hydratisiertem Aluminiumoxid (Alcoa C-331) versetzt, wobei kräftig gerührt wurde, bis das Aluminiumoxid vollständig benetzt war; das erhaltene Gemisch wurde etwa 0,1 bis 2 Stunden lang weiter kräftig gerührt. Das gerührte Gemisch wurde sodann mit einem Polymerisationsinitiatorgemisch aus 0,04 Teilen t-Butylperoxypivalat und 0,02 Teilen t-Butylperacetat beschickt und das Rühren wurde etwa 0,1 bis 0,5 Stunden lang fortgesetzt zur Erzielung einer Formgußmasse. Die erhaltene Formgußmasse wurde geringem Druck von etwa 1,75 bis 2,1 atü etwa 10 Minuten lang ausgesetzt und danach in eine Glaszellenform der ungefähren Ausmaße 51 x 71 x 0,3 cm eingebracht. Die verschlossene gefüllte Form wurde in einen auf 60 °C vorerhitzten Luftumlaufofen eingebracht und bei 60 °C 3 Stunden lang und bei 120 °C weitere 2 Stunden lang erhitzt, worauf schließlich langsam (10 °C - 60 Minuten) auf etwa 70 bis 80 °C abgekühlt und die Form auseinandergenommen wurde zur Entnahme der Verfahrensproduktplatte.

Beispiel 31

Es wurde eine erfindungsgemäße füllstoffhaltige Acrylplatte der ungefähren Ausmaße 183 x 244 x 0,3 cm hergestellt mit Hilfe des in geschlossener Zelle durchgeführten Vertikalpolymerisationsverfahrens mit anschließender rascher 155 Minuten-Zyklus-Härtung in folgender Weise:

Ein geeignetes Mischgefäß wurde mit 33,20 Teilen MMA-Monomer beschickt und die Charge wurde bei etwa 20 bis 30 UpM gerührt; die erhaltene Lösung wurde sodann versetzt mit 6,80 Teilen Polymer (MMA/EA/MAA = 84,3/12,6/2,0), 0,20 Teilen BGDMA, 0,20 Teilen Stearinsäure, 0,12 Teilen Lecithin, 0,002 Teilen Terpinolen und 0,1 Teilen handelsüblichem hydroxyphenyl-substituiertem Benzotriazol (Tinuvin P) und das erhaltene Gemisch wurde bei 50 bis 60 UpM etwa 0,1 bis 1,0 Stunde lang kräftig gerührt. Die erhaltene Lösung wurde sodann beschickt mit 60,0 Teilen handelsüblichem hydratisiertem Aluminiumoxid (Alcoa C-331), wobei kräftig gerührt wurde, bis das Aluminiumoxid vollständig benetzt war. Das erhaltene Gemisch wurde etwa 0,1 bis 0,5 Stunden lang kräftig weiter gerührt, um eine gleichförmige Verteilung zu erzielen. Das Gemisch wurde sodann mit einem Polymerisationsinitiatorgemisch aus 0,025 Teilen Acetylperoxid und 0,02 Teilen t-Butylperacetat versetzt und die erhaltene Formgußmasse wurde etwa 0,1 bis 0,5 Stunden lang weitergerührt. Die Formgußmasse wurde sodann etwa 0,15 Stunden lang einem geringen Druck von etwa 1,75 bis 2,1 atü ausgesetzt zur Entfernung eingeschlossener flüchtiger Gase, worauf sie in eine etwa 183 x 244 x 0,3 cm große Glaszellenform eingebracht wurde. Die verschlossene Form wurde sodann einer raschen 155 Minuten-Zyklus-Härtung unterworfen, bei der die Form von 50 auf 130 °C erhitzt wurde unter einem Anfangsdruck von etwa 70 bar (70 kg/cm²) und dann bis zu einem Druck von etwa 140 bar (140 kg/cm²) und schließlich herunter bis zu Atmosphärendruck, worauf auf 80 °C gekühlt wurde, wobei die ganze Prozedur innerhalb eines Zeitraums von 155 Minuten erfolgte. Die Form wurde sodann auseinander genommen und die füllstoffhaltige Acrylplatte wurde entnommen.

Die physikalischen Eigenschaften der erhaltenen Platte sind in der folgenden Tabelle IV aufgeführt. Die Platte wies auch eine ausgezeichnete Widerstandsfähigkeit gegenüber Verfärbungen und Fleckenbildung auf (z. B. gegen Zeichenstifte, flüssige Schuhcreme, Tinte, Lippenstift, Haarfärbemittel, Tee, Kaffee, alkoholische Getränke, Haushaltsdesinfektionsmittel und Möbelpolitur

2818954

(Aerosolspray)) sowie gegenüber Chemikalien (z. B. Öl, Äthylalkohol, Amylacetat, Toluol, Benzol, Lackverdünnungsmittel, Äthylacetat, 3 %iges wäßriges Wasserstoffperoxid, 5 %iges wäßriges Phenol, 6,6 %igen wäßrigen Harnstoff und hypochlorithaltige konzentrierte Bleich- und Fleckenreinigungsmittel).

T a b e l l e I V

1) Entflammbarkeitsverhalten

a) ASTM E-84 Tunnel-Test*		
Flammenausbreitungsbewertung	70	(Klasse II)
Rauchdichte	20	
b) ASTM E-162 Strahlungs-Platten-Test (Radiant Panel Test)		
Flammindex	15	
c) Sauerstoffindex	39	
d) Rauchdichte (R & H P-148D)		
Max. Dichte, %	1,0	
e) NBS-Rauchkammer (NBS Smoke Chamber)		
Max. Dichte	1 - 12	
f) Zimmerecken-Test-Verhalten (Room Corner Test) **	ausgezeichnet	

2) <u>Spezifisches Gewicht</u>	1,698	
3) <u>Rockwell-Härte</u>	M-80	
4) <u>Izod-Kerbschlagfestigkeit, m.kg (ft.lbs)</u>	0,41	(0,3)
5) <u>Zugfestigkeitseigenschaften</u> (ASTM D-638-68, 0,2"/min)		
Bruchbelastung, bar (psi)	239	(3400)
Elastizitätsmodul, bar (psi)	98 400	(1 400 000)
6) <u>Druckdehnungs-(Biegungs-)Eigenschaften</u> (ASTM D-790-66, 0,1"/min)		
Bruchbelastung, bar (psi)	513	(7300)
Elastizitätsmodul, bar (psi)	84 400	(1 200 000)

809845/0919

T a b e l l e IV (Forts.)

7) <u>Durchbiegetemp. unter Belastung</u> (ASTM D-648-61)	
18,5 bar (18,5 kg/cm ²), °C	100
8) <u>Widerstandsfähigkeit gegenüber</u> <u>Verfärbung und Fleckenbildung</u> (Tests für Sanitärwaren)***	
ANSI Z124.1 (1974 Standard)	bestanden
IAPMO (1972 Standard) - färbende Stoffe	bestanden
Chemikalien	bestanden
Zigarettenrauchen	bestanden
9) <u>Wasserabsorption</u> (ASTM D-570)	
% Gewichtszunahme, 23 °C, 24 h	0,06
7 d	0,16

-
- * Laminiert an Asbest/Zementtafel
- ** Zwei 2,4 x 2,4 m-Wände, 2,4 x 2,4 m-Deckenplatten auf Standard-Wandbrett. Entzündungsquelle etwa 2,7 kg mit Kunststoff überzogene Milchkartons in 120 l-Polyäthylen-Abfalleimer.
- *** Kontakt mit Zeichenstift, Tinte, flüssige Schuhcreme, Lippenstift, Haarfärbemittel, Jod, Mercurochrom, Tee, Kaffee, rote Beete-Saft, Farbstoffe, Lauge, Haushalt-desinfektionsmittel und Möbelpolitur-Aerosolsprays, Öl, Äthylalkohol, Äthylacetat, Amylacetat, Toluol, Benzol, Lackverdünnungsmittel, Aceton, hypochlorithaltigen konzentrierten Bleich- und Fleckenreinigungsmittel, 3 %igem wäßrigem Wasserstoffperoxid, 5 %igem wäßrigem Phenol, 6 %igem Harnstoff oder 10 %igem Haushaltsammoniak verursacht keine Dauerschäden an erfindungsgemäßen füllstoffhaltigen Acrylplatten.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.